

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to additives for aqueous coating, such as paints, such as floor polish excellent in a drying property, an antifouling property, antistatic, protection-against-dust nature, and antibacterial, a wall, and furniture.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is foundations that the role of coating protects an application side ground from erosion and corrosion of water as well as a mechanical damage. Therefore, in aqueous coating, the water as a solvent carried out evaporation dryness, and by making hydrophobic the front face which the dissolved resin solidified, it has been designed so that water may be flipped. However, for the reason, since the hydrophobic molecule which caused dirt tending to adsorb, and a resin were insulators, static electricity collected, and the front face had the problem of adsorbing dust.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the additive for aqueous coating which solves these problems, without spoiling a property peculiar to aqueous coating. Other purposes of this invention are to offer the additive for aqueous coating which can ** considering as antibacterial while an application side maintains a hydrophilic property.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Invention-in-this-application persons solved at once the colloid of the inorganic oxide of the hydrophilic property represented by the oxidization silicon in the above-mentioned technical problem, and by inventing the additive which combined the polyacid which has a photocatalyst function. These additives exist in a coating front face by the surface deposit at the time of an application. moreover -- even if washed out by washing in cold water and wiping with a damp towel - the diffusion and the front face from the interior of covering material -- oozing out -- an additive always exists in a coating front face

[0005] Hereafter, the effect that the additive for water coating by this invention was composite-ized is described according to the functional related view of drawing 1. The front face of an inorganic oxide which deposits on the resin front face of solidified coating was hydrated with water, the hydroxyl group has combined it, and the moisture child in air sticks to this easily (root (1)). In this moisture child's layer, since electric resistance falls from a resin side, static electricity discharges (root (2)), and adsorption of dust decreases (root (3)).

[0006] On the front face to which the moisture child stuck, the contact angle of the dropped waterdrop becomes small, and water spreads so that it may stick to a front face. Therefore, since evaporation area spreads, dryness is promoted (root (4)). Moreover, on the front face to which the moisture child stuck, adsorption of the hydrophobic-property (oiliness) molecule which is the component of dirt becomes difficult (root (5)).

[0007] However, although the above-mentioned effect is expected, if the front face of a hydrophilic oxide is exposed to the living environment, a hydrophobic molecule will deposit on a front face

gradually with time progress, and the effect which is no longer the fresh front face of the time of an application, came to flip water and meant it will no longer be acquired. The polyacid which has a photocatalyst function solves this difficulty. The polyacid of an anion is the polynuclear complex which made the base unit 8 face-piece structures which the oxygen atom configured six times in the central metal atom, and shared and carried out condensation polymerization of the peak or ** of oxygen. When metal atoms are molybdenum and a tungsten, a luminous energy is absorbed, it reacts with the surrounding organic substance, and an electron donor acceptor complex is generated (root (6)), and this electron donor acceptor complex reacts with water, and produces active oxygen (root (7)). Since this active oxygen kind is a strong reactant hydroxy radical (-OH) most, the hydrophobic molecule which is the component of the dirt deposited gradually is decomposed. Therefore, recovery maintenance of the hydrophilic property on the front face of an oxide which deposits on the coating front face is carried out (root (8)). Moreover, this hydroxy radical (-OH) has an antibacterial action in a *Staphylococcus aureus*, ***** *Escherichia coli*, etc. (root (9)). It is proved that a germicidal action is in a hydroxy radical, when the phagocyte which is in a leucocyte as one of the defense operations currently performed in human being's body sterilizes by the active oxygen generated on a film front face, after incorporating a microorganism in it by the phagocytosis.

[0008] A surface antibacterial action is emphasized also according to a front face being hydrophilic. Since the waterdrop in which the bacillus lives spreads on a front face so that a contact angle may become small, it will contact the active oxygen which a polyacid generates efficiently (root (10)). Moreover, since a surface area becomes large, as for the water containing spreading fungus liquid, dryness is promoted. That water is severed for a bacillus means extinction or a proliferation halt (root (11)).

[0009] Thus, it is the main point of this invention for the protection-against-dust nature on the front face of a resin, an antifouling property, a drying property, and an antibacterial effect to increase, and to be maintained by the photocatalyst function of a polyacid. As what has a photocatalyst function, anatase type titanium oxide is famous. However, since an absorption-of-light field is closer to the light than a polyacid and oxidizing power is powerful, titanium oxide will also disassemble the coating resin of a parent. The example of this is known as a cracking phenomenon in which some titanium oxide added by the paint as white pigments disassembles a paint in daylight. Therefore, the performance of a photocatalyst function must be the strength of the grade which decomposes only the hydrophobic molecule which flies to a coating front face with an indoor luminosity.

[0010] Moreover, since titanium oxide is white powder, it is difficult to make it contain in arbitrary aqueosity coating uniformly as an additive uniformly. In the case of the photocatalyst polyacid of molybdenum and a tungsten, since it is an anion and melts into water easily, it is convenient as a property of an additive. However, since the single nucleus ion of a base unit decomposes a polyacid gradually in alkaline solution, as for aqueosity coating, it is desirable that they are neutrality or acescence liquid.

[0011] in addition, as a polyacid contained in the additive for aqueosity coating of this invention [Mo3O10]2-, [Mo6O20]4-, [Mo7 O24] 6-, The ion chosen from the group which consists of [Mo8O26] 4-, [Mo10O34]8-, [W7O24] 6-, and [W10O32] 4- is made into an anion. What is necessary is just to let the ion chosen from the group which consists of an ammonium ion, an alkyl ammonium ion, and alkali-metal ion be a cation. Moreover, what is necessary is to just be chosen out of a silica, an alumina, a rutile type titanium dioxide, a zinc oxide, nickel oxide, a magnesium oxide, and the group that consists of an iron oxide as inorganic-oxide colloid contained in the additive for aqueosity coating of this invention.

[0012]

[Example] In the following examples, aqueosity coating uses a principal component as the emulsion of a metal bridge formation type acrylic-styrene copolymerization resin and a urethane resin, and a polyethylene wax, and a formed element is 20% of neutral liquid. The colloid silica of an additive added and the polyacid added 2% of the formed element 5% of the formed element about the case of 6 (NH4) [Mo 7O24] and Na4 [W7O24]. The colloid silica is transparent, and since an equipotential point is in pH

2-3, with neutral liquid, it has been charged in negative, and handling is easy.

[0013] (Measurement of the contact angle which shows the wettability of water) Ultrapure water is dropped at drawing 2 and the contact angle measured from the side image of waterdrop is shown. although the contact angle became small by addition of only a silica, when both a silica and a polyacid were added, the result to which it is further markedly alike and a contact angle becomes small was obtained

(Example of an antibacterial inspection) An antibacterial test result is shown in drawing 3 . The test method is as follows.

(1) The fungus liquid of MRSA (methicillin resistance Staphylococcus aureus) was dropped at the coating application side, and the surviving number of bacilli was counted for every time progress.

(2) Dropping fungus liquid is the physiological saline of 0.85% of concentration with a volume of 0.01 cc.

(3) The number of bacilli contained in 0.01cc was adjusted so that it might become 100-300 pieces.

(4) In order to investigate aging, only the number of point of measurement trickled fungus liquid.

(5) The point dropped [fungus liquid] was wiped off with the cultivation stamp after the predetermined time.

(6) the stamp -- constant temperature -- by the layer, it cultivated at 35 degrees C for 24 to 48 hours It increases to one of the colony of the size whose surviving bacillus is visible from one bacillus with cultivation.

(7) The colony corresponding to a survivor was counted after cultivation.

[0014] In a bacteria, the vitality of MRSA is strong much compared with Escherichia coli or O-157.

Although it will become extinct within 1 hour on a dry front face in the case of Escherichia coli, in the case of MRSA, 20 hours after is survived. Drawing 2 is the result of dropping and inspecting fungus liquid on the 3rd, after applying aquosity coating which added the additive. It is dependent on optical intensity for a photocatalyst. 150Lux(es) The dark interior of a room and 500Lux The usual interior of a room and 1000Lux It is a bright indoor grade. Separately, safety was checked about 6 (NH4) [Mo 7O24] which carried out antibacterial inspection. The acute internal use toxicity-test result of a mouse was 1.64g [/kg] weight (Tokyo food technical research center test result), and each the primary skin irritation test (with no abnormalities until after 4-hour exposure and 72 hours) and mutagenicity test (with [strain / 4] no mutation) using the rabbit were negative (Japanese food analysis pin center, large test result).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The additive for water coating characterized by providing the following. The polyacid which makes an anion the ion chosen from the group which consists of $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, and $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, and uses as a cation the ion chosen from the group which consists of an ammonium ion, an alkyl ammonium ion, A silica, an alumina, a rutile type titanium dioxide, a zinc oxide, nickel oxide, a magnesium oxide, and inorganic-oxide colloid chosen from the group which consists of an iron oxide.

[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11001630 A**(43) Date of publication of application: **06 . 01 . 99**

(51) Int. Cl. **C09D 5/00**
C09D 5/14
C09D 7/12
C09G 1/00
C09G 1/04
C09K 3/00

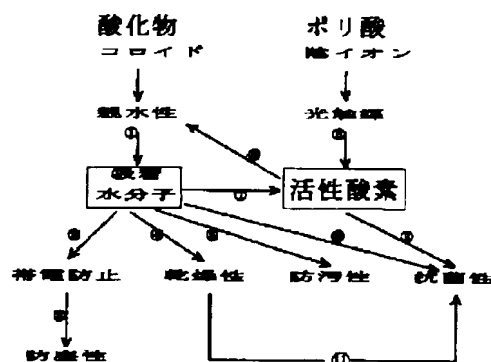
(21) Application number: **09203975**(22) Date of filing: **13 . 06 . 97**(71) Applicant: **KIGYO KUMIAI HIKARI JOHO
GIJUTSU**(72) Inventor: **SHIMA YASU HARU
YAMASE TOSHIHIRO
FURUYA NAOMICHI**(54) **ADDITIVE FOR WATER-BASED COATING
MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an additive for water-based coating materials which imparts dust-proofness, stain-proofness, the ability to dry water drops and antibacterial properties to a water-base coating agent which protects the ground.

SOLUTION: To a water-based coating agent, an additive containing a poly acid in which the anion is one selected from the group consisting of $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ and $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, and the cation is one selected from the group consisting of an ammonium ion, an alkylammonium ion and an alkali metal ion and an inorganic oxide colloid selected from the group consisting of silica, alumina, rutile titanium oxide, zinc oxide, nickel oxide, magnesium oxide and iron oxide is added. Because the oxide on the surface of the coating agent adsorbs water molecules, and the active oxygen generated by the photocatalysis of the polyacid decomposes hydrophobic molecules, the surface of the coating is kept hydrophilic and made antibacterial.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1630

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

A

P

Z

5/14

5/14

7/12

7/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-203975

(71) 出願人 596026590

企業組合ひかり情報技術

東京都豊島区雑司が谷3丁目22番10号

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月13日

(72) 発明者 島 安治

神奈川県横浜市青葉区藤が丘2-31-20

(72) 発明者 山瀬 利博

神奈川県横浜市旭区若葉台4-13-905

(72) 発明者 古谷 直道

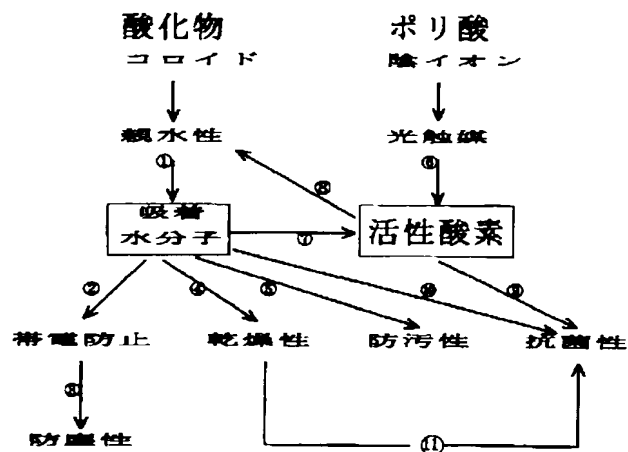
埼玉県所沢市上安松705-10

(54) 【発明の名称】 水性被覆剤用添加剤

(57) 【要約】

【課題】 下地を保護する水性被覆剤に、防塵・防汚性、滴下された水の乾燥性、抗菌性の機能を付加する水性被覆剤用添加剤を提供する

【解決手段】 $[Mo_3O_{10}]^{3-}$ 、 $[Mo_4O_{13}]^{4-}$ 、 $[Mo_5O_{15}]^{5-}$ 、 $[Mo_6O_{18}]^{6-}$ 、 $[W_3O_{10}]^{3-}$ 及び $[W_6O_{21}]^{6-}$ からなる群より選ばれたイオンを陰イオンとし、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン及びアルカリ金属イオンからなる群より選ばれたイオンを陽イオンとするポリ酸と、シリカ、アルミナ、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、及び酸化鉄からなる群より選ばれた無機酸化物コロイドを含む添加剤を水性被覆剤に添加する。被覆剤表面の酸化物は水分子を吸着し、ポリ酸の光触媒機能によって発生する活性酸素が疎水性分子を分解するので親水性が維持され、併せて抗菌性の表面が実現される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ 、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{-}$ 、 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 及び $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ からなる群より選ばれたイオンを陰イオンとし、アモニウムイオン、アルキルアモニウムイオン及びアルカリ金属イオンからなる群より選ばれたイオンを陽イオンとするホリ酸と、シリカ、ガラス、ガラス型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、及び酸化鉄からなる群より選ばれた無機酸化物のコロイドを含むことを特徴とする水性被覆剤用添加剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乾燥性、防汚性、帯電防止、防塵性、抗菌性に優れた床艶出し剤、壁、家具等の塗料等の水性被覆剤用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 被覆剤の役割は、機械的損傷はもちろんだ、水の浸蝕と腐食から塗布面（地）を保護することが基本である。そのため、水性被覆剤では、溶媒としての水が蒸発乾燥し、溶解していた樹脂が固化した表面を疎水性にすることにより、水を弾くように設計されてきた。しかし、そのために表面は汚れる原因である疎水性分子が吸着し易いこと、また、樹脂が絶縁物であるために静電気が溜まり、埃を吸着するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、水性被覆剤固有の特性を損ねること無く、これらの問題を解決する水性被覆剤用添加剤を提供することにある。本発明の他の目的は、塗布面が親水性を維持するとともに抗菌性となることができる水性被覆剤用添加剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本願発明者らは上記課題を、酸化珪素に代表される親水性の無機酸化物のコロイドと、光触媒機能を有するホリ酸を組合せた添加剤を発明することによって一挙に解決した。これらの添加剤は、塗布時の表面析出により、被覆剤表面に存在する。また、水洗い、水拭きで洗い落とされても、被覆材内部からの拡散と表面へのしみ出しによって、常に添加剤が被覆剤表面に存在する。

【0005】 以下、本発明による水性被覆剤用添加剤の複合化された効果を、図1の機能関連図に従って記述する。固化した被覆剤の樹脂表面に析出している無機酸化物の表面は、水と水和して水酸基が結合しており、これに空気中の水分子が容易に吸着する（ルート(1)）。この水分子の層では樹脂面より電気抵抗が下がるので静電気が放電され（ルート(2)）、埃の吸着が少なくなる（ルート(3)）。

【0006】 水分子が吸着した表面では、滴下された水

滴の接触角は小さくなり、表面に吸い付くように水が広がる。そのため蒸発面積が広がるので、乾燥が促進される（ルート(4)）。また水分子が吸着した表面では、汚れの成分である疎水性（油性）分子の吸着は困難になる（ルート(5)）。

【0007】 しかしながら、上記の効果は期待されるものの親水性酸化物の表面は生活環境に晒されていると時間経過と共に、次第に表面に疎水性分子が堆積し、塗布当初の新鮮な表面でなくなり、水を弾くようになり、意図した効果が得られなくなる。この難点を解決するのが光触媒機能を有するホリ酸である。陰イオンのホリ酸は、中心の全金属原子に酸素原子が6配位した8面体構造を基本単位とし、酸素の頂点または棱を共有して縮重した多核錯体である。全金属原子がチタン（酸化チタン）の場合、光のエネルギーを吸収して周囲の有機物と反応し、電荷移動錯体を生成し（ルート(6)）、この電荷移動錯体が水と反応して活性酸素を生成する（ルート(7)）。この活性酸素種は最も反応性の強いヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）であるので、徐々に堆積する汚れの成分である疎水性分子を分解する。そのため、被覆剤表面に析出している酸化物表面の親水性が回復維持される（ルート(8)）。また、このヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）は、黄色葡萄球菌や緑膿菌、大腸菌等に抗菌作用がある（ルート(9)）。ヒドロキシルラジカルに殺菌作用があることは、人間の体内で行われている防衛作用の一つとして白血球にある食細胞が、微生物を食食作用で自らの中に取り込んだ後、膜表面で発生する活性酸素によって殺菌することによって裏付けられている。

【0008】 表面の抗菌作用は、表面が親水性であることによっても強調される。菌が仕込んでいる水滴は、接触角が小さくなるように表面に広がるので、効率的にホリ酸が発生する活性酸素と接触することになる（ルート(10)）。また、広がった菌液を含む水は、表面積が大きくなるので乾燥が促進される。菌にとって水を断たれることは、死滅または増殖停止を意味する（ルート(11)）。

【0009】 このようにホリ酸の光触媒機能によって、樹脂表面の防塵性、防汚性、乾燥性、抗菌性の効果が高まり、維持されることが本発明の要点である。光触媒機能を有するものとして、アサターセ型の酸化チタンが有名である。しかし、酸化チタンはホリ酸よりも光の吸収領域が可視光に近いので酸化力が強力なので、日体の被覆剤樹脂をも分解してしまう。このことの例は、塗料に白色顔料として添加された酸化チタンの一部が、日光で塗料を分解してしまうクラッキング現象として知られている。したがって、光触媒機能の性能は、被覆剤表面に飛来する疎水性分子だけを室内の明るさで分解する程度の強さでなければならない。

【0010】 また、酸化チタンは白色粉末であるため、任意の水性被覆剤に添加剤として一様均一に含まれることは困難である。ホリ酸アンモニウム塩の光触媒機

リ酸の場合は、陰イオンであるため容易に水に溶けるので添加剤の性質として好都合である。ただし、ポリ酸はアルカリ性水溶液では、基本単位の単位イオンが次第に分解するので、水性被覆剤は中性または弱酸性液であることが望ましい。

【0011】なお、本発明の水性被覆剤用添加剤に含まれるポリ酸としては、 $[Mo_6O_{21}]^{3-}$ 、 $[Mo_5O_{15}]^{3-}$ 、 $[Mo_4O_{12}]^{3-}$ 、 $[Mo_3O_9]^{3-}$ 、 $[W_6O_{21}]^{3-}$ 及び $[W_5O_{15}]^{3-}$ からなる群より選ばれたイオンを陰イオンとし、アンモニウムイオン、アルキルアモニウムイオン及びアルカリ金属イオンからなる群より選ばれたイオンを陽イオンとするものであればよい。また、本発明の水性被覆剤用添加剤に含まれる無機酸化物コロイドとしては、シリカ、アルミナ、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、及び酸化鉄からなる群より選ばれたものであればよい。

【0012】

【実施例】以下の実施例では、水性被覆剤は、主成分を全属架橋型アクリル-スチレン共重合樹脂、ウレタン樹脂のエマルジョン、ポリエチレンソックスと、固形成分が20%の中性液である。添加剤のコロイド状シリカは固形成分の5%、ポリ酸は $(NH_4)_3[Mo_6O_{21}]$ と $Na_4[W_6O_{21}]$ の場合について固形成分の2%を添加した。コロイド状シリカは透明であり、等電位点がpH2〜3にもあるので中性液では負に帯電しており、取扱いが容易である。

【0013】（水の濡れ性を示す接触角の測定）図2に、超純水を滴下し、水滴の側面映像から測定した接触角を示す。シリカのみの添加で接触角が小さくなるが、シリカとポリ酸の両方を添加した場合はさらに格段に接触角が小さくなる結果が得られた。

（抗菌検査の実施例）図3に、抗菌試験結果を示す。その試験方法は、次の通りである。

(1)被覆剤塗布面に、MRSA（メチシリン耐性黄色葡萄球菌）の菌液を滴下し、生き残っている菌数を時間経*

*過毎に数えた。

(2)滴下菌液は、体積0.01ccの濃度0.85%の生理食塩水である。

(3)0.01ccに含まれる菌数が、100〜300個になるように調整された。

(4)経時変化を調べるためには、測定点の数だけ菌液を滴下した。

(5)所定時間後に菌液滴下点を培養スタンドで拭き取った。

(6)そのスタンドを恒温槽で、35℃で24〜48時間培養した。培養によって、生き残った菌が、菌1個から目に見える大きさのコロニーの1個に増殖する。

(7)培養後、生存菌に対応するコロニーを数えた。

【0014】一般細菌の中で、MRSAは大腸菌やO-157に比べて生命力がずっと強い。大腸菌の場合は、乾いた表面では1時間以内に死滅してしまうが、MRSAの場合は20時間後も生き残っている。図2は、添加剤を加えた水性被覆剤を塗布した後、3日目に菌液を滴下して検査した結果である。光触媒のため、光強度に依存する。150Luxは暗い室内、500Luxは通常の室内、1000Luxは明るい室内の程度である。別途、抗菌検査を実施した $(NH_4)_3[Mo_6O_{21}]$ について、安全性を確認した。マウスに対する急性経口投与毒性試験結果は1.64g/kg体重（東京食品技術研究所試験結果）であり、兔を用いた皮膚一次刺激性試験（4時間暴露後、72時間後迄異常無し）と変異原性試験（4菌株について突然変異無し）はいずれも陰性であった（日本食品分析センター試験結果）。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化物コロイドと光触媒ポリ酸の複合効果を示す機能関連図である。

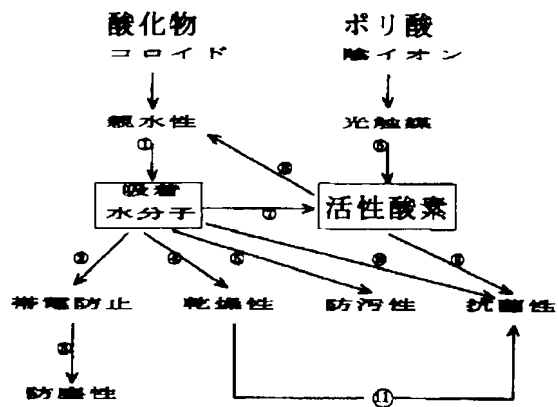
【図2】水性被覆剤表面に滴下された水の接触角の測定結果を示す図である。

【図3】被覆剤表面に滴下されたMRSA菌液に残存している菌数の変化を示すグラフである。

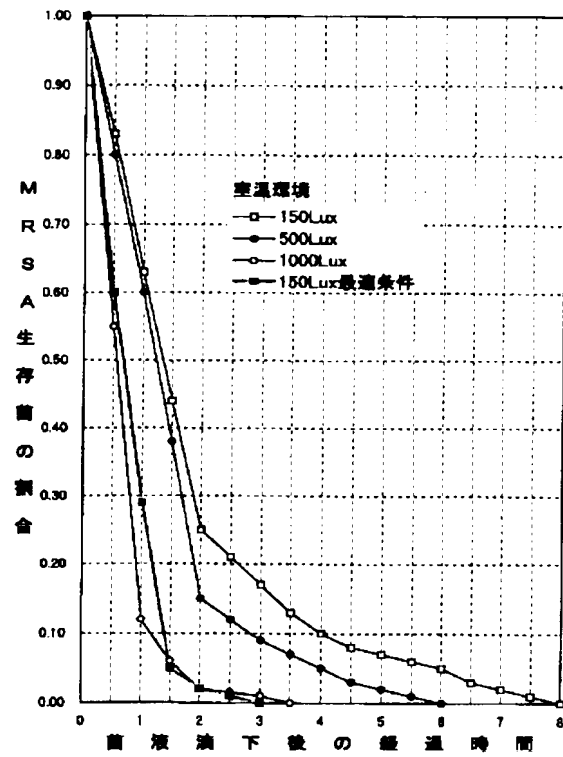
【図2】

水性被覆剤の条件	接触角(度)
風磨洗浄スライドガラス(参照)	5.7
シリカを含まない被覆剤の場合	75.3
シリカの添加のみの場合	43.5
シリカとMo系ポリ酸を添加した場合	10.9
シリカとW系ポリ酸を添加した場合	15.2

【図1】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

C 0 9 G 1/00

1/04

C 0 9 K 3/00

1 1 2

F I

C 0 9 G 1/00

Z

1/04

C 0 9 K 3/00

1 1 2 E